

Извлечение соединений молибдена из промышленных катализаторов

**Аннотация.** Исследованы физико-химические свойства молибдена и его соединений. Изучен состав отработанного Ni – Mo катализатора. Рассмотрены современные способы переработки сырья поливалентных металлов. Приведен термодинамический анализ реакций компонентов катализатора в процессе работы и взаимодействия с кислородом. Исследована растворимость соединений молибдена в водных растворах аммиака и в воде. Экспериментально исследован процесс окислительного обжига катализатора с помощью кислорода воздуха.

**Ключевые слова:** соединения молибдена, промышленные катализаторы, анализ, изъятие.

УДК 661.25

## ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ И ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Гринь Г.И. д.т.н., профессор

Кобзев А.В. к.т.н., доцент

Авина С.И. к.т.н., ст. преподаватель

Гринцова А.В. магистр

Ларина И.В. магистр

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

nastyagrintsova965@gmail.com, 30091997il@gmail.com

**Аннотация.** Проведен анализ отходов производства серной кислоты контактным способом. Установлено, что основными отходами производства являются серный кек и отработанный ванадиевый катализатор, накопление и хранение которых наносит непоправимый вред окружающей среде и человеку.

**Ключевые слова:** серный кек; ванадиевый катализатор; отходы; серная кислота; регенерация; отработанная кислота; сера.

**Анотація.** Проведено аналіз відходів виробництва сірчаної кислоти контактним способом. Встановлено, що основними відходами виробництва є сірчаний кек і відпрацьований ванадієвий катализатор, накопичення і зберігання яких завдає непоправної шкоди навколишньому середовищу і людині.

**Ключові слова:** сірчаний кек; ванадієвий катализатор; відходи; сірчана кислота; регенерація; відпрацьована кислота; сірка.

**Abstract:** The analysis of waste production of sulfuric acid by the contact method. It has been established that the main production wastes are sulfuric cake and spent vanadium catalyst, the accumulation and storage of which causes irreparable harm to the environment and man.

**Key words:** sulfur cake; vanadium catalyst; waste; sulphuric acid; regeneration; spent acid; sulfur.

**Цель работы.** Главной целью данной работы является определение перспективного направления в решении экологических проблем производства серной кислоты.

**Основной текст.** Серная кислота ( $H_2SO_4$ ) – это одна из самых едких кислот и опасных реагентов, известных человеку, особенно в концентрированном виде. Химически чистая серная кислота представляет собой тяжелую токсичную жидкость маслянистой консистенции, не имеющую запаха и цвета. Получают ее методом окисления сернистого газа ( $SO_2$ ) контактным способом.

Сырьё, используемое для производства серной кислоты:

1. Самородная сера S
2. Пирит (серный колчедан)  $FeS_2$
3. Сероводород  $H_2S$
4. Сульфиды цветных металлов  $ZnS$ ,  $Cu_2S$

## 5. Производство серной кислоты из пирита $\text{FeS}_2$ .

1) Измельчение пирита. Перед использованием большие куски пирита измельчают в дробильных машинах. Вы знаете, что при измельчении вещества скорость реакции увеличивается, т.к. увеличивается площадь поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

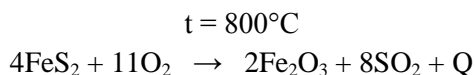
2) Очистка пирита. После измельчения пирита, его очищают от примесей (пустой породы и земли) методом флотации. Для этого измельчённый пирит опускают в огромные чаны с водой, перемешивают, пустая порода всплывает наверх, затем пустую породу удаляют.

Химизм производства.

Производство серной кислоты из пирита состоит из трёх стадий.

Первая стадия - обжиг пирита в печи для обжига в «кипящем слое».

Уравнение реакции первой стадии:



Измельчённый очищенный влажный (после флотации) пирит сверху засыпают в печь для обжига в «кипящем слое». Снизу (принцип противотока) пропускают воздух, обогащённый кислородом, для более полного обжига пирита. Температура в печи для обжига достигает  $800^\circ\text{C}$ . Пирит раскаляется до красна и находится в «подвешенном состоянии» из-за продуваемого снизу воздуха. Похоже это всё на кипящую жидкость раскалённо-красного цвета.

За счёт выделяющейся теплоты в результате реакции поддерживается температура в печи. Избыточное количество теплоты отводят: по периметру печи проходят трубы с водой, которая нагревается. Горячую воду используют дальше для центрального отопления рядом стоящих помещений.

Образовавшийся оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (огарок) в производстве серной кислоты не используют. Но его собирают и отправляют на металлургический комбинат, на котором из оксида железа получают металл железо и его сплавы с углеродом - сталь (2% углерода С в сплаве) и чугун (4% углерода С в сплаве).

Таким образом выполняется принцип химического производства - безотходность производства.

Из печи выходит печной газ, состав которого:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , пары воды (пирит был влажный!) и мельчайшие частицы огарка (оксида железа). Такой печной газ необходимо очистить от примесей твёрдых частиц огарка и паров воды.

Очистка печного газа от твёрдых частичек огарка проводят в два этапа - в циклоне (используется центробежная сила, твёрдые частички огарка ударяются о стенки циклона и сыпаются вниз) и в электрофильтрах (используется электростатическое притяжение, частицы огарка прилипают к наэлектризованным пластинам электрофильтра, при достаточном накоплении под собственной тяжестью они сыпаются вниз), для удаления паров воды в печном газе (осушка печного газа) используют серную концентрированную кислоту, которая является очень хорошим осушителем, поскольку поглощает воду.

Осушку печного газа проводят в сушильной башне - снизу вверх поднимается печной газ, а сверху вниз льётся концентрированная серная кислота. На выходе из сушильной башни печной газ уже не содержит ни частичек огарка, ни паров воды. Печной газ теперь представляет собой смесь оксида серы  $\text{SO}_2$  и кислорода  $\text{O}_2$ .

Вторая стадия - окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  кислородом.

Протекает в контактном аппарате.



Сложность второй стадии заключается в том, что процесс окисления одного оксида в другой является обратимым. Поэтому необходимо выбрать оптимальные условия протекания прямой реакции (получения  $\text{SO}_3$ ).

а) температура:

Прямая реакция является экзотермической  $+\text{Q}$ , согласно правилам по смещению химического равновесия, для того, чтобы сместить равновесие реакции в сторону экзотермической реакции,

температуру в системі необхідно понижати. Но, с другой стороны, при низких температурах, скорость реакции существенно падает. Экспериментальным путём химики-технологи установили, что оптимальной температурой для протекания прямой реакции с максимальным образованием  $\text{SO}_3$  является температура  $400-500^\circ\text{C}$ . Это достаточно низкая температура в химических производствах. Для того, чтобы увеличить скорость реакции при столь низкой температуре в реакцию вводят катализатор. Экспериментальным путём установили, что наилучшим катализатором для этого процесса является оксид ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

б) давление:

Прямая реакция протекает с уменьшением объёмов газов: слева 3V газов ( $2\text{V SO}_2$  и  $1\text{V O}_2$ ), а справа -  $2\text{V SO}_3$ . Раз прямая реакция протекает с уменьшением объёмов газов, то, согласно правилам смещения химического равновесия давление в системе нужно повышать. Поэтому этот процесс проводят при повышенном давлении.

Прежде чем смесь  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  попадёт в контактный аппарат, её необходимо нагреть до температуры  $400-500^\circ\text{C}$ . Нагрев смеси начинается в теплообменнике, который установлен перед контактным аппаратом. Смесь проходит между трубками теплообменника и нагревается от этих трубок. Внутри трубок проходит горячий  $\text{SO}_3$  из контактного аппарата. Попадая в контактный аппарат смесь  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  продолжает нагреваться до нужной температуры, проходя между трубками в контактном аппарате.

Температура  $400-500^\circ\text{C}$  в контактном аппарате поддерживается за счёт выделения теплоты в реакции превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ . Как только смесь оксида серы и кислорода достигнет слоёв катализатора, начинается процесс окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ .

Образовавшийся оксид серы  $\text{SO}_3$  выходит из контактного аппарата и через теплообменник попадает в поглотительную башню.

Третья стадия - поглощение  $\text{SO}_3$  серной кислотой.

Протекает в поглотительной башне.



Образовавшийся олеум сливают в металлические резервуары и отправляют на склад. Затем олеумом заполняют цистерны, формируют железнодорожные составы и отправляют потребителю.

Важнейшие тенденции развития производства серной кислоты контактным способом:

- 1) интенсификация процессов проведением их во взвешенном слое, применением кислорода, производством и переработкой концентрированного газа, применением активных катализаторов;
- 2) упрощение способов очистки газа от пыли и контактных ядов (более короткая технологическая схема);
- 3) увеличение мощности аппаратуры;
- 4) комплексная автоматизация производства;
- 5) снижение расходных коэффициентов по сырью и использование в качестве сырья серосодержащих отходов различных производств;
- 6) обезвреживание отходящих газов.

Решение проблемы переработки отходов приобретает за последние годы первостепенное значение. В условиях постоянного ухудшения экологической обстановки выдвигается необходимость обеспечить максимально возможную безвредность технологических процессов и безопасную утилизацию отходов.

Известно, что отходы при бесконтрольном размещении засоряют природный ландшафт, являются источником поступления вредных химических, биологических и биохимических препаратов в окружающую природную среду. Проблема утилизации промышленных отходов, в частности отходов сернокислотных производств, ставит наиболее остро вопрос выбора оптимальных методик их переработки.

В области модернизации и реконструкции существующих технологий сернокислотных производств выполнен большой объём работы на многих предприятиях.

По вопросам путей технической модернизации отрасли минеральных удобрений отмечается,

что модернизация производства серной кислоты может быть основана на технологиях «двойное контактирование – двойная абсорбция» (ДК–ДА) и «одинарное контактирование» (ОК). Перспективными являются агрегаты большой мощности 500–1 000 т/сут. Практически все сернокислотные системы на предприятиях имеют значительный капитальный износ, что связано с большими ежегодными затратами на капитальный и текущий ремонт. Кроме этого, существующие технологии морально устарели и не вполне отвечают изменившимся технико-экономическим и экологическим требованиям.

На настоящем уровне промышленного развития наиболее реальной является стратегия поэтапной реконструкции и модернизации отдельных узлов и отделений действующих сернокислотных систем с одновременной интенсификацией и повышением эффективности производства при относительно невысоких инвестициях.

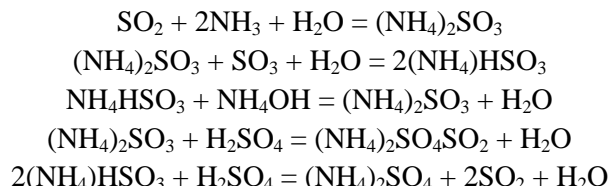
В качестве основных направлений реконструкции сернокислотных производств предлагаются пути использования более эффективного сырья с упрощением технологического процесса и снижением эксплуатационных расходов, интенсификация сернокислотных систем путем увеличения концентрации диоксида серы в системах до 11,5–12,0 об. % с использованием более эффективных катализаторов, оптимизация использования тепла сжигания серы и конверсии диоксида серы с увеличением выработки энергетического пара с последующим его использованием для производства собственной электроэнергии, использование отходов производства в повторном производстве или получение новых материалов на их основе.

Таблица 1

## Количество отходов сернокислотного производства

Наименование выброса	Количество отходов, кг/сут	Периодичность	Характеристика выбросов		
			Состав выброса, массовая доля, %	Физические показатели, плотность, кг/м <sup>3</sup>	Класс опасности отходов
Шлам-битум, содержащий серу при очистке бункер-плавилок, сборников серы и фильтров серы	204,27	Образование постоянное, выгрузка периодическая при чистке оборудования	S=56,34 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =8,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1,08 CaO=0,61 MgO=1,5 SiO <sub>2</sub> =31,24 H <sub>2</sub> O=0,18 н/пр=0,18	Твёрдая, комовая масса, нелетучая, нерастворимая, горючая. Насыпная плотность 1500	IV класс
Шлам от коррозии и чистке оборудования при очистке газоходов сернистого газа, сборников кислоты	30,3	Образование постоянное, выгрузка периодическая при чистке оборудования	H <sub>2</sub> O=53,4 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =9,9 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =17,0 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =3,3 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =0,33 Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =0,02 MgSO <sub>4</sub> =5,5 CuSO <sub>4</sub> =0,1 Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =2,75	Густая, пластичная масса, едкая, негорючая. Плотность 2000	IV класс
Отработанный ванадиевый катализатор (ИК-1-6, СВД, СВС)	До 10 000	8 сут в год, в период капитального ремонта при замене катализатора	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -до 5,6 K <sub>2</sub> O-до 12,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - до 0,5 сульфаты-3,6 CaO-до 4,2 SiO <sub>2</sub> -до 71,7 H <sub>2</sub> O -остальное	Твёрдая контактная масса, нелетучая, нерастворимая. Плотность 800	II класс
Сточная вода, содержащая сульфат-ионы, проливы кислоты	До 30	Постоянно, 8760 ч в год	Массовая концентрация сульфат-ионов не более 100 мг/дм <sup>3</sup>	ПДКв – 500 мг/дм <sup>3</sup> ПДК рыб.хоз. – 100 мг/дм <sup>3</sup> Плотность 3500 при 12-18%	-

На сьогоднішній день контактним методом виробляється порядка 80% серної кислоти в мирі. Він заключається в одностадійному або двустадійному катализі, в результаті чого 99,7%  $\text{SO}_2$  переходить в  $\text{SO}_3$ . Вихід  $\text{SO}_3$  в вигляді білого туману становить 99%. В башенному абсорбері  $\text{SO}_3$  реагує з концентрованою серною кислотою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з утворенням піросерної кислоти  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . З цього сполучення шляхом контролюваного розбавлення водою отримують або чисту (бесцветну 100%-ну) серну кислоту, або концентровані водні розчини  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По методу ОК потрібна обов'язкова очистка відходів газів, а саме: уловлювання  $\text{SO}_2$  з відходів газів розчином сульфит-бісульфитамонію з подальшим розкладом в розчині серної кислоти з масовою часткою 93% з утворенням розчину сульфату амонію і газообразного діоксида сірки:



В результаті чистки і ремонту обладнання і інших виробничих процесів отримання серної кислоти контактним способом утворюються відходи, такі як відпрацьований ванадієвий катализатор, серний кек і відпрацьована серна кислота. Пошук шляхів використання відходів виробництва серної кислоти ведеться во всіх промислово розвинутих країнах.

Вибір методу переробки залежить головним чином від складу утворюються відходів. Зачастую потрібна попередня підготовка до регенерації або попередня очистка, супроводжується методами екстракції, окислення, висаливання, коагуляції, адсорбції, термічного розкладу.

Застосовуючи технології по переробці відходів сернокислотних виробств, слід враховувати, що деякі з них токсичні і/або вибухоопасні, що передбачає спеціальні захисні заходи при проектуванні цехів і ділянок по переробці. Так, пентаоксид ванадію, що входить до складу відпрацьованого ванадієвого катализатора в кількості 7–15 об. %, є токсичною речовиною, відноситься до II класу небезпечності. Сірка, що входить до складу серного кеку в кількості не менше 35–40 об. %, відноситься до III класу небезпечності, а відпрацьована серна кислота – до II класу. Накопичення і зберігання цих речовин завдають непоправимий шкоду навколишньому середовищу і здоров'ю людини. В табл. 1 представлено кількість відходів сернокислотного виробництва.

**Висновки.** Описано технологію виробництва серної кислоти контактним способом. Розглянуті основні тенденції розвитку виробництва серної кислоти контактним способом

#### Список использованных источников:

1. Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.А. Серная кислота: свойства, производство, применение. М. : ИНФОХИМ, 2014. Т. 1. 654 с.
2. Амелин, А. Г. Производство серной кислоты: учебник для профессор-техн. училищ / А. Г. Амелин, Е. В. Яшке. — 2 изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1980. — 245 с.
3. Васильев, Б. Т. Технология серной кислоты / Б. Т. Васильев, М. И. Отвагина. — М.: Химия, 1985. — 384 с.

УДК 661.56

## МЕТОДИ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ВИРОБНИЦТВА НЕКОНЦЕНТРОВАНОЇ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

Гринь Г.І. д.т.н., професор  
Кобзев О.В. к.т.н., доцент